

文章编号: 0253-9950(2005)01-0007-04

二元比例-X 射线荧光光谱法测定 模拟 MOX 燃料中 U 和 Ce 含量

宋 游, 郑维明, 刘桂娇, 金立云

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:建立了二元比例-X 射线荧光光谱法定量测定模拟 MOX 燃料中 U 和 Ce 含量的方法。采用粉末压片制样技术, 样品制备过程快速简便。校准曲线的回归系数(r)为 0.999 5; 铀测量结果的相对标准偏差(s_r)为 0.2%, 铈测量结果的相对标准偏差(s_r)为 1.8%, 满足了模拟 MOX 燃料元件测试的要求。

关键词: X 射线荧光光谱; 二元比例法; 模拟 MOX 燃料; U; Ce

中图分类号: O657.34 **文献标识码:** A

MOX 燃料芯块由 UO_2 粉末和 PuO_2 粉末按一定比例混合后压制烧结而成。 UO_2 与 PuO_2 的比例对 MOX 燃料烧结过程、MOX 燃料堆内行为、MOX 燃料后处理过程中的溶解等均有重要的影响。Pu 是极毒类放射性物质, 选用与 Pu 性质相近的 Ce 代替 Pu, 开展模拟 MOX 燃料的生产工艺条件实验, 需要一个快速简便的、并且适用于大量样品准确分析的方法。

X 射线荧光光谱法制样过程简单, 且元素的化学状态不影响含量测定, 特别适用于难溶固体、粉末样品的直接快速分析。Kenneth^[1,2] 成功地采用二元比例-X 射线荧光光谱法测量 W-Re, Bi-Sn 合金, $Cr_2O_3-Al_2O_3$, Fe_2O_3-CuO 及 $Cr_2O_3-Ag_2O$ 粉末混合物中主元素含量。本工作拟选用上述方法以准确测定模拟 MOX 燃料中的 U 和 Ce 含量。

1 实验部分

1.1 方法原理

二元比例法^[1-6]是依据二元素谱线的强度比与元素浓度比的对数关系实现元素的定量分析的。特征 X 谱线的净强度和元素浓度的关系式为:

$$\lg [I(A)/I(B)] =$$

$$\lg K + n \lg [w(A)/w(B)].$$

式中, I 为谱线强度, s^{-1} ; w 为元素的质量分

数, %; K 为与待测元素有关的常数; n 为与元素特征 X 谱线 (K 系或 L 系) 有关的常数, 对元素 i 有 $I_i = K_i G_i^n$ 。对于同系元素的特征 X 谱线, n 近似相等。

模拟 MOX 燃料样品的形式为氧化物, 只有 U 和 Ce 两种金属元素的质量分数可变。用原级 X 射线激发时皆产生 L -X 射线, 样品中存在的氧不产生 X 射线, 因此模拟 MOX 燃料适宜用二元比例-X 射线荧光光谱法进行测定。

1.2 元素测量条件的选择

在 X 射线荧光分析中, 元素测量条件选择的关键是寻找无干扰或干扰小的分析线, 并准确地扣除相应背景。为了准确选择分析线及相应的背景位置, 首先将样品在欲分析元素的特征 X 射线位置附近进行步进和脉冲幅度扫描, 然后按 X 射线分支比, 仔细考虑各分析线及相应背景位置可能存在的干扰。本文选定的元素分析条件列入表 1。

1.3 试剂和仪器

1.3.1 试剂 UO_2 粉末, 纯度大于 99.9%, 平均粒度为 $4.48 \mu m$, 包头核燃料厂生产; CeO_2 粉末, 光谱纯, 平均粒度为 $4.25 \mu m$, 北京有色金属总院稀土材料国家工程中心生产; 其它试剂均为分析纯。

1.3.2 仪器 日本理学 3070E 型 X 射线荧光光谱仪。测量条件: 端窗铑靶 X 射线管, 电压 50 kV, 电流 50 mA, 粗狭缝, 空气光路, 1/1 吸收片,

收稿日期: 2004-08-31; 修订日期: 2004-09-04

作者简介: 宋 游 (1978-), 女, 河北唐山人, 研究实习员, 分析化学专业。

光栏直径 15 mm。

1.4 实验方法

1.4.1 工作标准样品与待测样品的制备 分别称取不同质量的 UO_2 和 CeO_2 配制工作标准样品,其称取量列入表 2。将已称量好的 CeO_2 置于玛瑙研钵中,加入少许丙酮,以防止粉末飞溅。为

保证均匀性,将 UO_2 分 5~6 次倒入研钵中,与 CeO_2 一起研磨,每次研磨 5 min。

分别将工作标准样品和待测样品置于压样模具中,用 0.500 0 g 微晶纤维素压制成的 $\phi 18$ mm 圆片垫底,在 20 t 的压力下,保持 15 s,压制成 $\phi 18$ mm 的样品片,编号后储存于干燥器中,待测量。

表 1 元素分析条件

Table 1 Analyzing conditions of the elements

分析线 (Spectral line)	晶体 (Crystal)	探测器 (Detector)	PHA	分析线 (Spectral line)		背景 (Background 1)		背景 2 (Background 2)	
				2 / (°)	t/s	2 / (°)	t/s	2 / (°)	t/s
UL 1	LiF200	SC	100~330	26.15	10	26.50	10	25.80	10
CeL 1	LiF200	SC	100~300	79.63	100	79.59	10	78.55	10

注(Notes): PHA 为脉冲高度分析器(Pulse height analyzer), SC 为闪烁计数器(Scintillation counter)

表 2 工作标准样品中 UO_2 和 CeO_2 的质量

Table 2 Contents of UO_2 and CeO_2 in the working standard sample

No.	m/g		w/%		m(UO_2)/m(CeO_2)
	UO_2	CeO_2	UO_2	CeO_2	
SD1	0.999 7	0.251 0	79.93	20.07	3.983
SD2	1.204 3	0.200 0	85.76	14.24	6.022
SD3	1.000 4	0.124 3	88.95	11.05	8.048
SD4	1.000 6	0.102 9	90.68	9.32	9.724
SD5	1.200 4	0.100 6	92.27	7.73	11.93

1.4.2 工作标准样品与待测样品的测量 将制备好的工作标准样品和待测样品,按设定的元素分析条件进行测量,以 $\lg [I(\text{U})/I(\text{Ce})]$ 对 $\lg [w(\text{UO}_2)/w(\text{CeO}_2)]$ 绘制校准曲线,根据校准曲线计算待测样品中 U 和 Ce 的含量。

2 结果和讨论

2.1 参比样品及测量强度的归一化

在 X 射线荧光光谱仪运行中,电子器件和机械部件等性能的漂移,会影响测量强度的绝对值。制备一个对所有分析元素都有适当强度的参比样品,在测量工作标准样品和待测样品的同时测量参比样品,以此建立分析元素的归一化强度。样品中元素 i 的归一化强度 $I_{i,j}$ 的计算公式^[4]为:

$$I_{i,j} = \frac{I_{is,j}}{I_{is,0}} I_{im,j} = i I_{im,j}$$

式中, $I_{is,j}$ 和 $I_{is,0}$ 表示参比样品中 i 元素谱线的第 j 次测量强度和初始测量强度; $I_{im,j}$ 为待测样品中

i 元素谱线的第 j 次测量强度。右下标 i_s, i_m 分别表示含元素 i 的参比样品和待测样品。

参比样品的化学稳定性要好,对每个测量元素都要有合适的强度,以减少计数统计误差。本实验采用标准系列样品 SD2 作为参比样品。

2.2 校准曲线

测量工作标准样品 3 次,分别以 $I(\text{U})$ 对 $w(\text{UO}_2)$, $I(\text{Ce})$ 对 $w(\text{CeO}_2)$, $\lg [I(\text{U})/I(\text{Ce})]$ 对 $\lg [w(\text{UO}_2)/w(\text{CeO}_2)]$ 作图,获得校准曲线,分别示于图 1 至图 3。

据文献报道,在 $I(\text{U})$ 对 $w(\text{UO}_2)$ 和 $I(\text{Ce})$ 对 $w(\text{CeO}_2)$ 曲线中,在大的浓度范围内,校准曲线弯曲十分明显。在本实验的浓度范围内,校准曲线的线性良好。采用二元比例法处理获取数据,校准曲线的线性相关系数达到 0.999 以上。

2.3 方法的相对标准偏差

根据工作标准样品 SD3 中 UO_2 和 CeO_2 的质量,平行称取 6 份,进行方法的精密度实验,

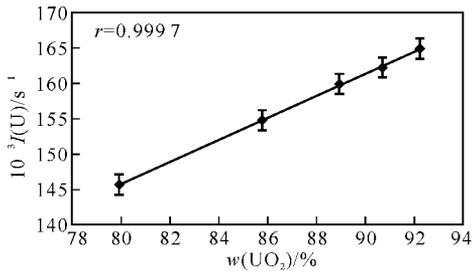


图 1 UO₂的 I(U)-w(UO₂)校准曲线

Fig. 1 Calibration curve for I(U)-w(UO₂) of UO₂

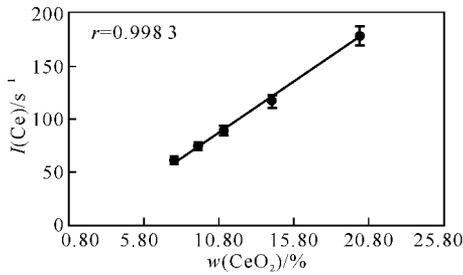


图 2 CeO₂的 I(Ce)-w(CeO₂)校准曲线

Fig. 2 Calibration curve for I(Ce)-w(CeO₂) of CeO₂

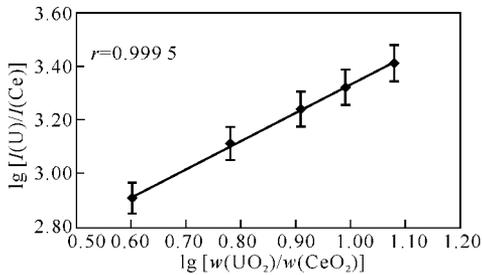


图 3 UO₂和 CeO₂粉末混合物的校准曲线

Fig. 3 Calibration curve for UO₂-CeO₂ powder mixtures

结果列入表 3。结果表明,方法的相对标准偏差(s_r)优于 2%。

2.4 样品的测量结果

取待测样品(G6-2)6份,按制备标准样品的方法制备,测量结果列入表 4。

结果表明,采用 FC 曲线法直接计算得到的含量结果加和超过 100%。这是由于基体不完全相同对特征 X 谱线强度带来不同的影响,而二元比例法有效地降低了基体不同对谱线强度的影响。

表 3 方法的相对标准偏差

Table 3 Precision of the method

No.	w(UO ₂)/%	w(CeO ₂)/%
1	88.9	11.1
2	89.2	10.8
3	88.9	11.1
4	89.0	11.0
5	88.8	11.2
6	89.3	10.7
\bar{w} / %	89.0	11.0
s / %	0.2	0.2
s_r / %	0.2	1.8

注(Note): n=6

表 4 G6-2 样品的测量结果

Table 4 Results of the sample G6-2

No.	FC 曲线法		二元比例法 (Binary intensity ratio method)	
	w(UO ₂)/%	w(CeO ₂)/%	w(UO ₂)/%	w(CeO ₂)/%
1	95.1	11.6	88.9	11.1
2	99.7	11.4	89.5	10.5
3	94.6	10.1	90.2	9.8
4	98.8	11.1	89.7	10.3
5	102	12.0	89.1	10.9
6	96.6	11.7	88.9	11.1
\bar{w} / %	97.8	11.3	89.4	10.6
s / %	2.6	0.6	0.5	0.5
s_r / %	3	5	0.6	5.0

3 结论

利用二元比例-X 射线荧光光谱法定量测定了模拟 MOX 燃料中 U 和 Ce 的含量,得到很好的线性关系,铀和钷的相对标准偏差(s_r)分别为 0.2%和 1.8%。与 FC 校准曲线法相比,二元比例法对降低基体效应的影响有明显的作

参考文献:

[1] Daugherty K E, Robinson R J, Mueller J I. X-Ray Fluorescence Spectrometric Analysis of the Copper () and Mercury() Complexes of 6-chloro-2-methoxy-9-thiolacridine [J]. Anal Chem, 1964, 36 (6): 1 089 ~ 1 100.

[2] Bertin E P. Intensity Ration Technique for X-Ray Spectrometric Analysis of Binary Samples[J]. Anal Chem, 1964, 36 (6): 826 ~ 832.

[3] Revenko A G. X-Ray Fluorescence Analysis of

- Rocks, Soils and Sediments[J]. X-Ray Spectrom, 2002, 31: 264 ~ 273.
- [4] 高新华, 殷凤艳. 用 XRF 二元比例法测定钨和铼[J]. 冶金分析, 1994, 14(6): 28 ~ 31.
- [5] 伯廷 E P 著. X 射线光谱分析导论[M]. 高新华, 等译. 北京: 地质出版社, 1981. 325 ~ 327.
- [6] 谢忠信, 赵宗铃, 张玉斌, 等. X 射线光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 1982. 281 ~ 282.

Determination of U and Ce in Simulative Mixed Oxide Fuel Samples by Binary Ratio and X-Ray Fluorescence Spectrometry

SONG You, ZHENG Wei-ming, LIU Gui-jiao, JIN Li-yun

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(88), Beijing 102413, China

Abstract: A quantitative method for determination of U and Ce in simulative MOX fuel samples by binary intensity ratio and X-ray fluorescence spectrometry is studied. Pressed powder pellet sample preparation is adopted. The pretreatment of the sample is fast and simple. The mutual interference of the two elements is eliminated efficiently by intensity ratio technique. The relative standard deviation (s_r) of U and Ce is 0.2% and 1.8%, respectively.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; binary ratio; simulative MOX fuel; U; Ce

会议通知

关于召开第七届全国核化学与放射化学学术交流会的 通 知

经核化学与放射化学学会常务理事会、秘书长联席会议研究决定:2005年4月11~17日在珠海召开“第七届全国核化学与放射化学”学术研讨会。该会议是学会改选后的第一次年会,会议以大会报告为主,拟邀请国内外著名学者作涉及学科前沿和交叉学科的大会特邀报告,并设立分专业组会,进行学术研讨与交流。本次会议将对我国3年来在核化学与放射化学研究方面取得的成果进行一次全面检阅。因此,会议涉及范围较广,主要包括以下几个方面:

1. 核燃料化学(包括镧系和锕系元素化学);2. 核化学;3. 放射分析化学和仪器分析;4. 分离技术及示踪原子应用;5. 核药物化学和标记化合物;6. 环境放射化学;7. 放射性三废处理与处置;8. 其他相关核基础研究。

会议期间,将召开第七届第一次全体理事会,研究学会建设与发展等问题,并讨论专业组的设置、各专业组长等,同时聘任学会刊物《核化学与放射化学》杂志的顾问、主编、副主编和编委。

会务组联系人:杨 磊,王孝荣,朱志轩

通讯地址:北京 275-26 信箱,邮编:102413

电话:(010) 69357627,69358066;传真:(010) 69358564

E-mail: rcd311@iris.ciae.ac.cn

中国核学会核化学与放射化学分会